



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
Akira Tsuboyama et al.) Examiner: N.Y.A.
Application No.: 09/960,285) Group Art Unit: 2878
Filed: September 24, 2001)
For: LUMINESCENCE DEVICE,)
DISPLAY APPARATUS AND)
METAL COORDINATION)
COMPOUND) November 21, 2001

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicants hereby claim priority under the International Convention and all rights to which they are entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese Priority Applications:

2000-292490, filed September 26, 2000

2000-360569, filed November 28, 2000

2001-190866, filed June 25, 2001

2001-284600, filed September 19, 2001--

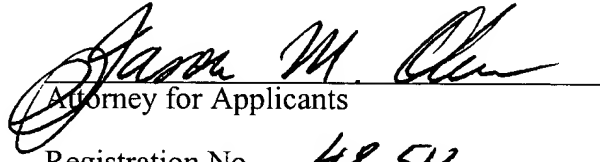
Certified copies of the priority documents are enclosed.

#5
RECEIVED
MAY 08 2002
TC 1700
RECEIVED
DEC 11 2001
MAIL ROOM

RECEIVED
NOV 26 2001
TC 2800 MAIL ROOM

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,


Attorney for Applicants
Registration No. 48,512

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 219117 v 1

RECEIVED
DEC 11 2001
TC 2800 MAIL ROOM



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

CTE 3255 US(4/4)

284600/2001

09/960,285

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 9月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-284600

出 願 人

Applicant(s):

キヤノン株式会社

RECEIVED
DEC 11 2001
TC 2800 MAIL ROOM

RECEIVED
MAY 08 2002
TC 1700

2001年10月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



RECEIVED
NOV 26 2001
TC 2800 MAIL ROOM

出証番号 出証特2001-3092041

【書類名】 特許願

【整理番号】 4557002

【提出日】 平成13年 9月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/00

【発明の名称】 発光素子、表示装置及び発光素子用金属配位化合物

【請求項の数】 16

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 坪山 明

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 岡田 伸二郎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 滝口 隆雄

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 森山 孝志

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 鎌谷 淳

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社

社内

【氏名】 水谷 英正

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 三浦 聖志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 井川 悟史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 古郡 学

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-292490

【出願日】 平成12年 9月26日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-360569

【出願日】 平成12年11月28日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-190866

【出願日】 平成13年 6月25日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子、表示装置及び発光素子用金属配位化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（1）で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【化 1】



（但し、MはIr、Rh、Pdであり、nは2、または3である。

NとCは、金属原子Mに結合した窒素及び炭素原子であり、A、Bは置換基を有していてもよい窒素原子及び炭素原子を含む環状基を示し、A、Bは、共有結合によって結合している。〔該置換基はハロゲン原子、ニトロ基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は－O－、－S－、－CO－、－CO－O－、－O－CO－、－CH＝CH－、－C≡C－で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。〕ただしAとBの環構造に存在する窒素原子と硫黄原子の数の和は2以上である。}

【請求項 2】 前記一般式（1）で示される金属配位化合物が、分子構造上実質的に分子内回転する部分を持たず、発光極大波長が550nm以上であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項 3】 前記一般式（1）で示される金属配位化合物の配位子の双極子モーメントが7デバイ以下であり、発光極大波長が550nm以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の発光素子。

【請求項 4】 前記双極子モーメントが4デバイ以下であることを特徴とす

る請求項 3 に記載の発光素子。

【請求項 5】 分子構造上実質的に分子内回転する部分を持たず、発光極大波長が 5 5 0 n m 以上である金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【請求項 6】 配位子の双極子モーメントが 7 デバイ以下であり、発光極大波長が 5 5 0 n m 以上である金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

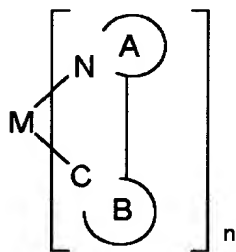
【請求項 7】 前記双極子モーメントが 4 デバイ以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の発光素子。

【請求項 8】 前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する 2 つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の発光素子。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の発光素子と該発光素子を駆動する部分を有することを特徴とする表示装置。

【請求項 1 0】 発光素子用金属配位化合物であって、下記一般式 (1) で示されることを特徴とする発光素子用金属配位化合物。

【化 2】



(1)

{但し、MはIr、Rh、Pdであり、nは2、または3である。}

NとCは、金属原子Mに結合した窒素及び炭素原子であり、A、Bは置換基を有していてもよい窒素原子及び炭素原子を含む環状基を示し、A、Bは、共有結合によって結合している。〔該置換基はハロゲン原子、ニトロ基、トリアルキルシリル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は—

O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。)を示す。]ただしAとBの環構造に存在する窒素原子と硫黄原子の数の和は2以上である。}

【請求項11】 前記一般式(1)で示される金属配位化合物が、分子構造上実質的に分子内回転する部分を持たず、発光極大波長が550nm以上であることを特徴とする請求項10に記載の発光素子用金属配位化合物。

【請求項12】 前記一般式(1)で示される金属配位化合物の配位子の双極子モーメントが7デバイ以下であり、発光極大波長が550nm以上であることを特徴とする請求項10または11に記載の発光素子用金属配位化合物。

【請求項13】 前記双極子モーメントが4デバイ以下であることを特徴とする請求項12に記載の発光素子用金属配位化合物。

【請求項14】 発光素子用金属配位化合物であって、分子構造上実質的に分子内回転する部分を持たず、発光極大波長が550nm以上であることを特徴とする発光素子用金属配位化合物。

【請求項15】 発光素子用金属配位化合物であって、配位子の双極子モーメントが7デバイ以下であり、発光極大波長が550nm以上であることを特徴とする発光素子用金属配位化合物。

【請求項16】 前記双極子モーメントが4デバイ以下であることを特徴とする請求項15に記載の発光素子用金属配位化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光素子用金属配位化合物及びそれを用いた発光素子に関するものであり、さらに詳しくは、金属配位化合物を発光材料としてもちいることで安定した効率の高い発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機EL素子は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に

行われている。その基本的な構成を図 1 (a)・(b) に示した [例えば Macromol. Symp. 125, 1~48 (1997) 参照]。

【0003】

図 1 に示したように、一般に有機 EL 素子は透明基板 15 上に透明電極 14 と金属電極 11 の間に複数層の有機膜層から構成される。

【0004】

図 1 (a) では、有機層が発光層 12 とホール輸送層 13 からなる。透明電極 14 としては、仕事関数が大きな ITO などが用いられ、透明電極 14 からホール輸送層 13 への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極 11 としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用い有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、50~200 nm の膜厚が用いられる。

【0005】

発光層 12 には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など (代表例は、以下に示す Alq3) が用いられる。また、ホール輸送層 13 には、例えばトリフェニルジアミン誘導体 (代表例は、以下に示す α -NPD) など電子供与性を有する材料が用いられる。

【0006】

以上の構成した素子は整流性を示し、金属電極 11 を陰極に透明電極 14 を陽極になるように電界を印加すると、金属電極 11 から電子が発光層 12 に注入され、透明電極 15 からはホールが注入される。

【0007】

注入されたホールと電子は発光層 12 内で再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層 13 は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層 12 / ホール輸送層 13 界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【0008】

さらに、図 1 (b) では、図 1 (a) の金属電極 11 と発光層 12 の間に、電子輸送層 16 が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる

。電子輸送層16としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【0009】

これまで、一般に有機EL素子に用いられている発光は、発光中心の分子の一重項励起子から基底状態になるときの蛍光が取り出されている。一方、一重項励起子を經由した蛍光発光を利用するのではなく、三重項励起子を經由したりん光発光を利用する素子の検討がなされている。発表されている代表的な文献は、文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brienら、Applied Physics Letters Vol 74, No3 p 422 (1999))、文献2: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldoら、Applied Physics Letters Vol 75, No1 p4 (1999))である。

【0010】

これらの文献では、図1(c)に示す有機層が4層構成が主に用いられている。それは、陽極側からホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16からなる。用いられている材料は、以下に示すキャリア輸送材料とりん光発光性材料である。各材料の略称は以下の通りである。

Alq3: アルミ-キノリノール錯体

α -NPD: N4, N4'-Dinaphthalen-1-yl-N4, N4'-diphenyl-biphenyl-4, 4'-diamine

CBP: 4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl

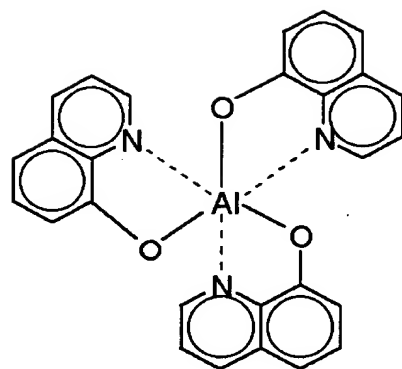
BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline

PtOEP: 白金-オクタエチルポルフィリン錯体

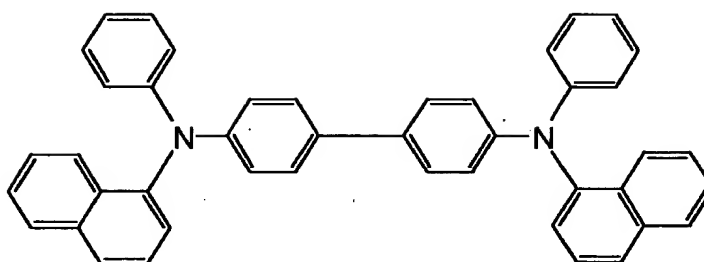
Ir(ppy)₃: イリジウム-フェニルピリジン錯体

【0011】

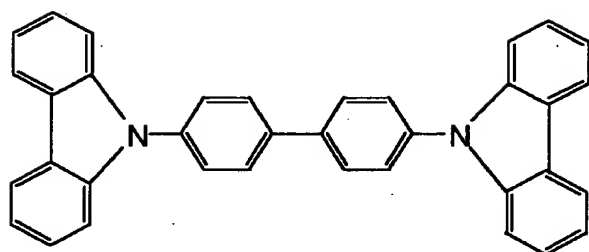
【化 3】



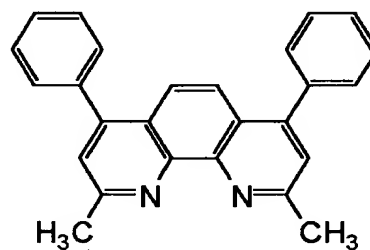
Alq3



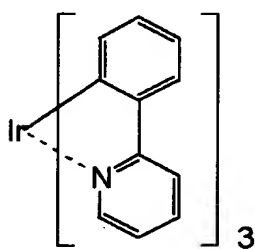
α -NPD



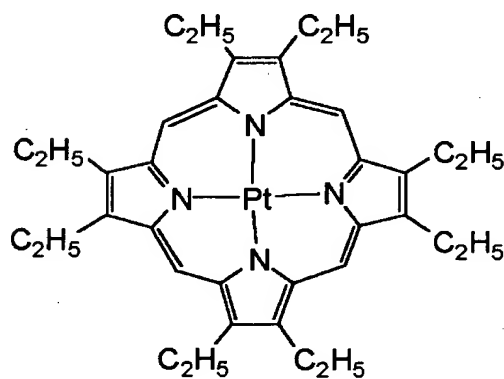
CBP



BCP



Ir(ppy)₃



PtOEP

【0012】

文献 1, 2 とも高効率を得られたのは、ホール輸送層 13 に α -NPD、電子輸送層 16 に Alq3、励起子拡散防止層 17 に BCP、発光層 12 に CBP をホスト材料として、6% 程度の濃度で、りん光発光性材料である PtOEP または Ir(ppy)₃ を混入して構成したものである。

【0013】

りん光性発光材料が特に注目されている理由は、原理的に高発光効率が期待で

きるからである。その理由は、キャリア再結合により生成される励起子は1重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1:3である。これまでの有機EL素子は、1重項励起子から基底状態に遷移する際の蛍光を発光として取り出していたが、原理的にその発光効率は生成された励起子数に対して、25%でありこれが原理的上限であった。しかし、3重項から発生する励起子からのりん光を用いれば、原理的に少なくとも3倍の効率が期待され、さらに、エネルギー的に高い1重項からの3重項への項間交差による転移を考え合わせれば、原理的には4倍の100%の発光効率が期待できる。

【0014】

他に、三重項からの発光を要した文献には、特開平11-329739号公報（有機EL素子及びその製造方法）、特開平11-256148号公報（発光材料およびこれを用いた有機EL素子）、特開平8-319482号公報（有機エレクトロルミネッセント素子）等がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

上記、りん光発光を用いた有機EL素子では、特に通電状態の発光劣化が問題となる。りん光発光素子の発光劣化の原因は明らかではないが、一般に3重項寿命が1重項寿命より、3桁以上長いために、分子がエネルギーの高い状態に長く置かれるため、周辺物質との反応、励起多量体の形成、分子微細構造の変化、周辺物質の構造変化などが起こるのではないかと考えられている。

【0016】

いずれにしても、りん光発光素子は、高発光効率が期待されるが一方で通電劣化が問題となる。

【0017】

そこで、本発明は、高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい発光素子を提供することを目的とする。また、その様な発光素子用金属配位化合物を提供することを目的とする。

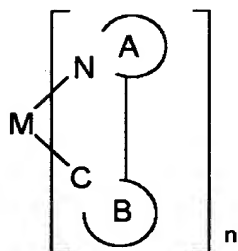
【0018】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、下記一般式（１）で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有する発光素子を提供する。

【 0 0 1 9 】

【化 4】



(1)

【 0 0 2 0 】

（但し、MはIr、Rh、Pdであり、nは2、または3である。
NとCは、金属原子Mに結合した窒素及び炭素原子であり、A、Bは置換基を有していてもよい窒素原子及び炭素原子を含む環状基を示し、A、Bは、共有結合によって結合している。〔該置換基はハロゲン原子、ニトロ基、トリアルキシル基（該アルキル基はそれぞれ独立して炭素原子数1から8の直鎖状または分岐状のアルキル基である。）、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は－O－、－S－、－CO－、－CO－O－、－O－CO－、－CH＝CH－、－C≡C－で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。〕ただしAとBの環構造に存在する窒素原子と硫黄原子の数の和は2以上である。）

【 0 0 2 1 】

本発明の発光素子は、前記一般式（１）で示される金属配位化合物が、分子構造上実質的に分子内回転する部分を持たず、発光極大波長が550nm以上であること、前記一般式（１）で示される金属配位化合物の配位子の双極子モーメントが7デバイ以下、より好ましくは4デバイ以下であり、発光極大波長が550nm以上であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

また、本発明は、分子構造上実質的に分子内回転する部分を持たず、発光極大

波長が 5 5 0 n m 以上である金属配位化合物を含む有機化合物層を有する他の発光素子を提供する。

【 0 0 2 3 】

さらに、本発明は、配位子の双極子モーメントが 7 デバイ以下、好ましくは 4 デバイ以下であり、発光極大波長が 5 5 0 n m 以上である金属配位化合物を含む有機化合物層を有する他の発光素子を提供する。

【 0 0 2 4 】

上記発光素子は、前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する 2 つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

更に、本発明は、上記発光素子と該発光素子を駆動する部分を有する表示装置を提供する。

【 0 0 2 6 】

また、本発明は、上記一般式 (1) で示される発光素子用金属配位化合物、分子構造上実質的に分子内回転する部分を持たず、発光極大波長が 5 5 0 n m 以上である発光素子用金属配位化合物、及び配位子の双極子モーメントが 7 デバイ以下、好ましくは 4 デバイ以下であり、発光極大波長が 5 5 0 n m 以上である発光素子用金属配位化合物を提供する。

【 0 0 2 7 】

【発明の実施の形態】

発光層が、キャリア輸送性のホスト材料とりん光発光性のゲストからなる場合、3 重項励起子からのりん光発光にいたる主な過程は、以下のいくつかの過程からなる。

1. 発光層内での電子・ホール輸送
2. ホストの励起子生成
3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達
4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動
5. ゲストの三重項励起子生成

6. ゲストの三重項励起子→基底状態時のりん光発光

【0028】

それぞれの過程における所望のエネルギー移動や、発光はさまざまな失活過程と競争でおこる。

【0029】

EL素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率が大きいことは言うまでもない。しかしながら、ホスト-ホスト間、あるいはホスト-ゲスト間のエネルギー移動が如何に効率的にできるかも大きな問題となる。また、通電による発光劣化は今のところ原因は明らかではないが、少なくとも発光中心材料そのもの、または、その周辺分子による発光材料の環境変化に関連したものと想定される。

【0030】

この理由から、本発明者らは、発光中心材料を前記一般式(1)で示される金属配位化合物にすることの効果をしらべ、高効率発光で、さらに、長い期間高輝度を保つ(通電劣化が小さい)ことを見出した。求める性能によって値は異なる話ではあるが、例えば、入力電流値に対する発光効率が 1 cd/W 以上を高効率といたり、また初期輝度 100 cd/m^2 で発光させた場合の輝度半減期間が500時間以上を高輝度期間が長いといたり、通電劣化が小さいという。

【0031】

本発明に用いた金属配位化合物は、りん光性発光をするものであり、最低励起状態が、3重項状態のMLCT* (Metal-to-Ligand charge transfer) 励起状態であると考えられる。これらの状態から基底状態に遷移するときりん光発光が生じる。

【0032】

本発明の発光材料のりん光収率は、0.15から0.9と高い値が得られ、りん光寿命は $1\sim 30\text{ }\mu\text{sec}$ と短寿命であった。りん光寿命が短いことは、EL素子にしたときに高発光効率化の条件となる。すなわち、りん光寿命が長いと、発光待ち状態の3重項励起状態の分子が多くなり、特に高電流密度時に発光効率が低下すると言う問題があった。本発明の材料は、高りん光収率を有し、短りん

光寿命をもつ E L 素子の発光材料に適した材料である。また、短りん光寿命が実現できるため、3 重項にとどまる時間が短いために、エネルギーの高い状態にある時間が小さいので素子劣化が小さく耐久性能が高いことが想定される。尚、りん光収率は、 $F(m) / F(s) = S(m) / S(s) \cdot A(s) / A(m)$ から、 $F(m)$ を求める。F は発光材料のりん光収率で、S は発光材料の光励起の発光スペクトル積分強度で、A は励起する光の波長の吸収スペクトルで、s はりん光収率既知の材料で、m は未知の材料を示す。

【 0 0 3 3 】

実際に、通電試験においても、本発明の発光材料を用いると高い安定性をしめした。

【 0 0 3 4 】

また、本発明の配位子には、2 つの環内に窒素原子・硫黄原子が合わせて複数個含まれるため、エネルギーギャップの低下、すなわち、長波長発光が可能になる。これは、便宜的に M e t a l の電子軌道の H O M O および L U M O と配位子の電子軌道の H O M O / L U M O を別に考えられるとした場合、配位子の H O M O および L U M O のエネルギーが窒素原子・硫黄原子によって低下するため、金属の H O M O と配位子の L U M O 間のエネルギーギャップが減少し、最低励起状態である M L C T 状態からの発光が長波長化できる、と理解できる。従って、本発明の金属化合物は、高効率で、長波長（橙から赤）の発光に適した発光材料である。

【 0 0 3 5 】

さらに、前記したような配位子に置換基を付加した場合には、素子にした場合に、分子間相互作用が制御され、励起状態分子の熱失活の低減や、膜均一性の向上、電気特性の向上、素子安定性の向上が図れる。

【 0 0 3 6 】

また、本発明の発光材料は、窒素や硫黄原子が配位子に複数ふくまれるため、電子雲が、配位子から大きく張り出し、これらの原子を介して他分子との相互作用が促進されエネルギー転移の効率が向上すると考えられる。従って、これまでに、長波長（橙から赤）で高収率・高安定性の高い発光材料はなかったが、本発

明の発光材料で実現することができる。

【 0 0 3 7 】

また、本発明の配位化合物は、同じ配位子が複数配位した配位化合物である。例えば実施例 1 7 などに示した合成の反応初期化合物イリジウム (I I I) アセチルアセトネート中のアセチルアセトネート配位子が未反応で錯体中に残留して、反応生成物として異なる配位子が配位した化合物が得られる場合がある。この化合物の場合、化合物の熱安定性が悪く、抵抗加熱によって昇華させ真空蒸着で E L 素子を作成する場合に、その化合物が熱分解する可能性がある。実際、アセチルアセトネート配位子を含む配位化合物は、熱分解開始温度が低温になる。さらに、熱安定性が低いため、この化合物を用いた素子の寿命が短くなる。また、素子にした場合、異なる配位子が素子中に存在するため、電子準位が異なり、電子輸送に悪影響を与えられとされる。

【 0 0 3 8 】

また、りん光発光材料の場合、発光特性が、その分子環境に強く依存する。蛍光発光素子の場合、発光材料の基本的性質はフォトルミネッセンスで検討されるが、りん光発光の場合は周囲にあるホスト分子の極性の強さ、温度、固体／液体に依存するので、フォトルミネッセンスの結果が、E L 素子の発光特性を反映しない場合が多い。フォトルミネッセンスの結果から一部の特性を除いて E L 特性を見積もることは一般にできない。

【 0 0 3 9 】

一方、本発明の発光材料で代表される種々のりん光発光性の金属配位化合物について検討した結果、金属配位化合物の配位子が分子内回転する部分を持たず、発光極大波長が 5 5 0 n m 以上である場合に高効率の発光が達成されることを見出した。

【 0 0 4 0 】

分子内回転とは分子内の単結合を軸としてその両側の原子団が相対的に回転することである。配位子の分子内回転について一般式 (1) を用いて説明する。窒素原子を含む環状基 A と炭素原子を含む環状基 B は共有結合しており、配位子単独ではこの結合を軸として分子内回転が存在する。しかし、金属配位化合物にお

いては環状基Aの窒素原子及び環状基Bの炭素原子が金属原子Mと結合しており、この様な分子内回転はなくなる。したがって、ここで述べている配位子の分子内回転とは環状基Aとそこに存在する置換基の間の単結合や環状基Bとそこに存在する置換基の間の単結合を軸とした分子内回転を意味する。この配位子の分子内回転をなくすることにより金属配位化合物が発光する際にこの回転に起因する分子内での失活経路が減少し、高効率の発光が達成されたものと考えている。

また一方、種々のりん光発光性の金属配位化合物の配位子について半経験的分子軌道計算AM1を用いて双極子モーメントを計算して発光効率との関係を調べた結果、双極子モーメントが7デバイ以下、より好ましくは4デバイ以下で、発光極大波長が550nm以上である場合に高効率の発光が達成されることを見出した。

【0041】

これについては、配位子の電荷の偏りを抑えることにより金属配位化合物間の相互作用やゲスト-ホスト間の相互作用などの分子間相互作用が抑制され、分子間での失活経路が減少して高効率の発光が達成されたものと考えている。また、配位子の双極子モーメントの大小は、最低励起状態を決める要因であり、その状態によって発光効率が左右される。最低励起状態には、MLCT* (metal-ligand-charge-transfer) 状態と $\pi\pi^*$ 状態がある。MLCT*は相対的に、りん光発光収率が高い場合が多い。これは、発光の際に、重原子であるメタルが直接関与するため、スピン軌道相互作用が有効に働いて、りん光収率が高くなるためと考えられる。配位子の双極子モーメントが大きくなると、配位子内の電荷分布の大きい部位から小さい部位への励起が有利になる。すなわち $\pi\pi^*$ 励起状態が安定化され、前記したようにりん光発光収率向上には、不利になる。

【0042】

さらに、以下の実施例に示すように、通電耐久試験において、本発明の化合物は、安定性においても優れた性能を有することが明らかとなった。

【0043】

本発明の発光素子は、図1に示す様に、金属配位化合物を含む有機化合物層が

、対向する2つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【0044】

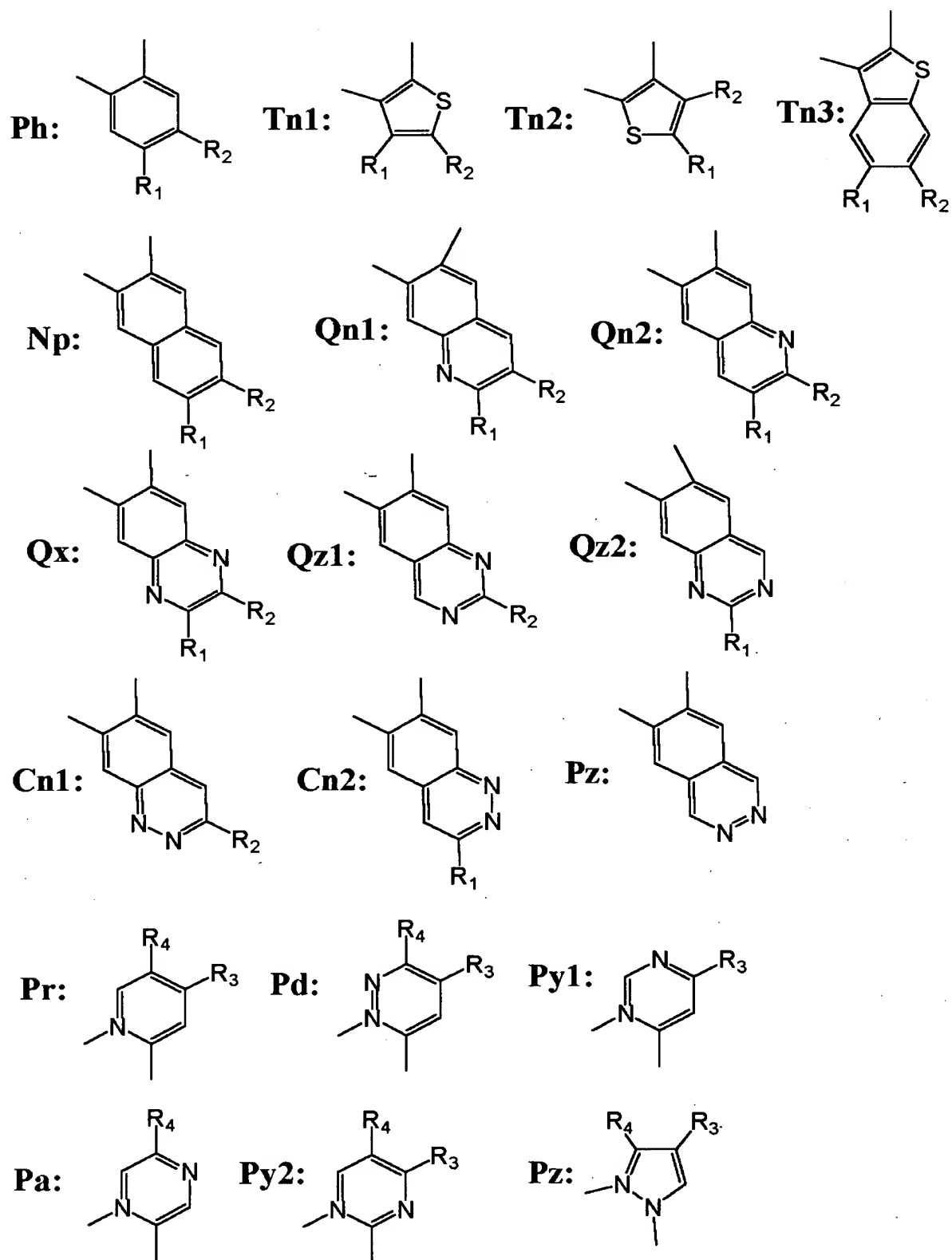
本発明で示した高効率な発光素子は、省エネルギーや高輝度が必要な製品に応用が可能である。応用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装置としては、省エネルギーや高視認性・軽量のフラットパネルディスプレイが可能となる。また、プリンターの光源としては、現在広く用いられているレーザビームプリンタのレーザ光源部を、本発明の発光素子に置き換えることができる。独立にアドレスできる素子をアレイ上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画像形成する。本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することができる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

【0045】

以下本発明に用いられる金属配位化合物の具体的な構造式を表1から表9に示す。但し、これらは、代表例を例示しただけで、本発明は、これに限定されるものではない。表1～表9に使用しているPh～Pzは以下に示した構造を表している。


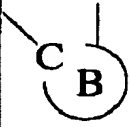
【0046】

【化 5】




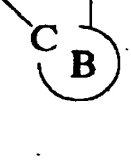
【0047】

【表 1】

No	M	n			R1	R2	R3	R4
1	Ir	3	Pr	Tn1	H	H	H	H
2	Ir	3	Pr	Tn2	H	H	H	H
3	Ir	3	Pr	Tn3	H	H	H	H
4	Ir	3	Pr	Qn1	H	H	H	H
5	Ir	3	Pr	Qn2	H	H	H	H
6	Ir	3	Pr	Qx	H	H	H	H
7	Ir	3	Pr	Qz1	—	H	H	H
8	Ir	3	Pr	Qz2	H	—	H	H
9	Ir	3	Pr	Cn1	—	H	H	H
10	Ir	3	Pr	Cn2	H	—	H	H
11	Ir	3	Pr	Pz	—	—	H	H
12	Ir	3	Pd	Ph	H	H	H	H
13	Ir	3	Pd	Tn1	H	H	H	H
14	Ir	3	Pd	Tn2	H	H	H	H
15	Ir	3	Pd	Tn3	H	H	H	H
16	Ir	3	Pd	Np	H	H	H	H
17	Ir	3	Pd	Qn1	H	H	H	H
18	Ir	3	Pd	Qn2	H	H	H	H
19	Ir	3	Pd	Qx	H	H	H	H
20	Ir	3	Pd	Qz1	—	H	H	H
21	Ir	3	Pd	Qz2	H	—	H	H
22	Ir	3	Pd	Cn1	—	H	H	H
23	Ir	3	Pd	Cn2	H	—	H	H
24	Ir	3	Pd	Pz	—	—	H	H
25	Ir	3	Py1	Ph	H	H	H	—


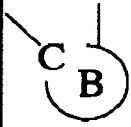
【0048】

【表 2】

No	M	n			R1	R2	R3	R4
26	Ir	3	Py1	Tn1	H	H	H	—
27	Ir	3	Py1	Tn2	H	H	H	—
28	Ir	3	Py1	Tn3	H	H	H	—
29	Ir	3	Py1	Np	H	H	H	—
30	Ir	3	Py1	Qn1	H	H	H	—
31	Ir	3	Py1	Qn2	H	H	H	—
32	Ir	3	Pa	Ph	H	H	—	H
33	Ir	3	Pa	Tn1	H	H	—	H
34	Ir	3	Pa	Tn2	H	H	—	H
35	Ir	3	Pa	Np	H	H	—	H
36	Ir	3	Pa	Qn1	H	H	—	H
37	Ir	3	Pa	Qn2	H	H	—	H
38	Ir	3	Py2	Ph	H	H	H	H
39	Ir	3	Py2	Tn1	H	H	H	H
40	Ir	3	Py2	Tn2	H	H	H	H
41	Ir	3	Py2	Tn3	H	H	H	H
42	Ir	3	Py2	Np	H	H	H	H
43	Ir	3	Py2	Qn1	H	H	H	H
44	Ir	3	Py2	Qn2	H	H	H	H
45	Ir	3	Pz	Ph	H	H	H	H
46	Ir	3	Pz	Tn1	H	H	H	H
47	Ir	3	Pz	Tn2	H	H	H	H
48	Ir	3	Pz	Np	H	H	H	H
49	Ir	3	Pz	Qn1	H	H	H	H
50	Ir	3	Pz	Qn2	H	H	H	H


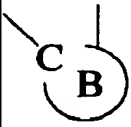
【 0 0 4 9 】

【表 3】

No	M	n			R1	R2	R3	R4
51	Rh	3	Pr	Tn1	H	H	H	H
52	Rh	3	Pr	Tn2	H	H	H	H
53	Rh	3	Pr	Tn3	H	H	H	H
54	Rh	3	Pr	Qn1	H	H	H	H
55	Rh	3	Pr	Qn2	H	H	H	H
56	Rh	3	Pr	Qx	H	H	H	H
57	Rh	3	Pr	Qz1	—	H	H	H
58	Rh	3	Pr	Qz2	H	—	H	H
59	Rh	3	Pr	Cn1	—	H	H	H
60	Rh	3	Pr	Cn2	H	—	H	H
61	Rh	3	Pr	Pz	—	—	H	H
62	Rh	3	Pd	Ph	H	H	H	H
63	Rh	3	Pd	Tn1	H	H	H	H
64	Rh	3	Pd	Tn2	H	H	H	H
65	Rh	3	Pd	Tn3	H	H	H	H
66	Rh	3	Pd	Np	H	H	H	H
67	Rh	3	Pd	Qn1	H	H	H	H
68	Rh	3	Pd	Qn2	H	H	H	H
69	Rh	3	Pd	Qx	H	H	H	H
70	Rh	3	Pd	Qz1	H	H	H	H
71	Rh	3	Pd	Qz2	H	H	H	H
72	Rh	3	Pd	Cn1	H	H	H	H
73	Rh	3	Pd	Cn2	H	H	H	H
74	Rh	3	Pd	Pz	H	H	H	H
75	Rh	3	Py1	Ph	H	H	H	—


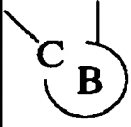
【 0 0 5 0 】

【表 4】

No	M	n			R1	R2	R3	R4
76	Rh	3	Py1	Tn1	H	H	H	-
77	Rh	3	Py1	Tn2	H	H	H	-
78	Rh	3	Py1	Tn3	H	H	H	-
79	Rh	3	Py1	Np	H	H	H	-
80	Rh	3	Py1	Qn1	H	H	H	-
81	Rh	3	Py1	Qn2	H	H	H	-
82	Rh	3	Pa	Ph	H	H	-	H
83	Rh	3	Pa	Tn1	H	H	-	H
84	Rh	3	Pa	Tn2	H	H	-	H
85	Rh	3	Pa	Np	H	H	-	H
86	Rh	3	Pa	Qn1	H	H	-	H
87	Rh	3	Pa	Qn2	H	H	-	H
88	Rh	3	Py2	Ph	H	H	H	H
89	Rh	3	Py2	Tn1	H	H	H	H
90	Rh	3	Py2	Tn2	H	H	H	H
91	Rh	3	Py2	Tn3	H	H	H	H
92	Rh	3	Py2	Np	H	H	H	H
93	Rh	3	Py2	Qn1	H	H	H	H
94	Rh	3	Py2	Qn2	H	H	H	H
95	Rh	3	Pz	Ph	H	H	H	H
96	Rh	3	Pz	Tn1	H	H	H	H
97	Rh	3	Pz	Tn2	H	H	H	H
98	Rh	3	Pz	Np	H	H	H	H
99	Rh	3	Pz	Qn1	H	H	H	H
100	Rh	3	Pz	Qn2	H	H	H	H


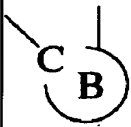
【0051】

【表 5】

No	M	n			R1	R2	R3	R4
101	Pd	2	Pr	Tn1	H	H	H	H
102	Pd	2	Pr	Tn2	H	H	H	H
103	Pd	2	Pr	Tn3	H	H	H	H
104	Pd	2	Pr	Qn1	H	H	H	H
105	Pd	2	Pr	Qn2	H	H	H	H
106	Pd	2	Pr	Qx	H	H	H	H
107	Pd	2	Pr	Qz1	—	H	H	H
108	Pd	2	Pr	Qz2	H	—	H	H
109	Pd	2	Pr	Cn1	—	H	H	H
110	Pd	2	Pr	Cn2	H	—	H	H
111	Pd	2	Pr	Pz	—	—	H	H
112	Pd	2	Pd	Ph	H	H	H	H
113	Pd	2	Pd	Tn1	H	H	H	H
114	Pd	2	Pd	Tn2	H	H	H	H
115	Pd	2	Pd	Tn3	H	H	H	H
116	Pd	2	Pd	Np	H	H	H	H
117	Pd	2	Pd	Qn1	H	H	H	H
118	Pd	2	Pd	Qn2	H	H	H	H
119	Pd	2	Pd	Qx	H	H	H	H
120	Pd	2	Pd	Qz1	—	H	H	H
121	Pd	2	Pd	Qz2	H	—	H	H
122	Pd	2	Pd	Cn1	—	H	H	H
123	Pd	2	Pd	Cn2	H	—	H	H
124	Pd	2	Pd	Pz	—	—	H	H
125	Pd	2	Py1	Ph	H	H	H	—

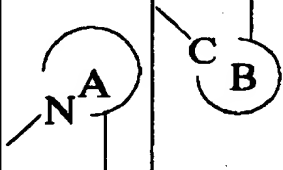
【0 0 5 2】

【表 6】

No	M	n			R1	R2	R3	R4
126	Pd	2	Py1	Tn1	H	H	H	—
127	Pd	2	Py1	Tn2	H	H	H	—
128	Pd	2	Py1	Tn3	H	H	H	—
129	Pd	2	Py1	Np	H	H	H	—
130	Pd	2	Py1	Qn1	H	H	H	—
131	Pd	2	Py1	Qn2	H	H	H	—
132	Pd	2	Pa	Ph	H	H	—	H
133	Pd	2	Pa	Tn1	H	H	—	H
134	Pd	2	Pa	Tn2	H	H	—	H
135	Pd	2	Pa	Np	H	H	—	H
136	Pd	2	Pa	Qn1	H	H	—	H
137	Pd	2	Pa	Qn2	H	H	—	H
138	Pd	2	Py2	Ph	H	H	H	H
139	Pd	2	Py2	Tn1	H	H	H	H
140	Pd	2	Py2	Tn2	H	H	H	H
141	Pd	2	Py2	Tn3	H	H	H	H
142	Pd	2	Py2	Np	H	H	H	H
143	Pd	2	Py2	Qn1	H	H	H	H
144	Pd	2	Py2	Qn2	H	H	H	H
145	Pd	2	Pz	Ph	H	H	H	H
146	Pd	2	Pz	Tn1	H	H	H	H
147	Pd	2	Pz	Tn2	H	H	H	H
148	Pd	2	Pz	Np	H	H	H	H
149	Pd	2	Pz	Qn1	H	H	H	H
150	Pd	2	Pz	Qn2	H	H	H	H

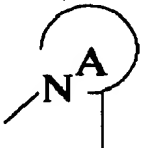
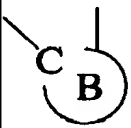
【 0 0 5 3 】

【表 7】

No	M	n		R1	R2	R3	R4
151	Ir	3	Pr	Tn1	H	Si(CH ₃) ₃	H
152	Ir	3	Pr	Tn1	H	SC ₂ H ₅	H
153	Ir	3	Pr	Tn1	H	OCH ₃	H
154	Ir	3	Pr	Tn1	H	H	H
155	Ir	3	Pr	Tn1	H	H	F
156	Ir	3	Pr	Tn1	H	H	H
157	Ir	3	Pr	Tn1	H	H	C ₃ H ₁₁
158	Ir	3	Pr	Tn1	H	H	OCH ₃
159	Ir	3	Pr	Tn1	H	H	OC ₂ H ₅
160	Ir	3	Pr	Tn1	H	H	OCF ₃
161	Ir	3	Pr	Tn1	H	H	SC ₂ H ₅
162	Ir	3	Pr	Tn1	H	H	COC ₂ H ₅
163	Ir	3	Pr	Tn1	H	H	COOC ₂ H ₅
164	Ir	3	Pr	Tn1	H	H	OCOC ₂ H ₅
165	Ir	3	Py1	Np	H	F	H
166	Ir	3	Pa	Np	H	OCH ₃	H
167	Ir	3	Pz	Ph	H	H	CH ₃
168	Ir	3	Pd	Ph	H	NO ₂	H
169	Ir	3	Py1	Ph	H	NO ₂	H
170	Ir	3	Pa	Ph	H	NO ₂	H
171	Ir	3	Py2	Ph	H	F	H
172	Ir	3	Pz	Ph	H	F	H
173	Ir	3	Pz	Ph	H	CH ₂ CH=CH CH ₂ CH ₃	H
174	Ir	3	Pz	Ph	H	CH ₂ C≡ CCH ₂ CH ₃	H
175	Rh	3	Pr	Tn1	H	Si(CH ₃) ₃	H
176	Rh	3	Pr	Tn1	H	OCH ₃	H


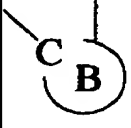
【0054】

【表 8】

No	M	n			R1	R2	R3	R4
176	Rh	3	Pr	Tnl	H	H	H	F
177	Rh	3	Pr	Tnl	H	H	F	F
178	Rh	3	Pr	Tnl	H	H	H	C ₅ H ₁₁
179	Rh	3	Pr	Tnl	H	H	H	OCH ₃
180	Rh	3	Pr	Tnl	H	H	OC ₄ H ₉	H
181	Rh	3	Pr	Tnl	H	H	H	OCF ₃
182	Rh	3	Pr	Tnl	H	H	H	SC ₂ H ₅
183	Rh	3	Pr	Tnl	H	H	H	COC ₂ H ₅
184	Rh	3	PyI	Np	H	F	H	—
185	Rh	3	Pa	Np	H	OCH ₃	—	H
186	Rh	3	Pz	Ph	H	H	H	CH ₃
187	Rh	3	Pz	Tnl	H	F	H	H
188	Pd	2	Pr	Tnl	H	SKCH ₃) ₃	H	H
189	Pd	2	Pr	Tnl	H	OCH ₃	H	H
190	Pd	2	Pr	Tnl	H	H	H	F
191	Pd	2	Pr	Tnl	H	H	F	F
192	Pd	2	Pr	Tnl	H	H	H	C ₅ H ₁₁
193	Pd	2	Pr	Tnl	H	H	H	OCH ₃
194	Pd	2	Pr	Tnl	H	H	OC ₄ H ₉	H
195	Pd	2	Pr	Tnl	H	H	H	OCF ₃
196	Pd	2	Pr	Tnl	H	H	H	SC ₂ H ₅
197	Pd	2	Pr	Tnl	H	H	H	COC ₂ H ₅
198	Pd	2	PyI	Np	H	F	H	—
199	Pd	2	Pa	Np	H	OCH ₃	—	H
200	Pd	2	Pz	Ph	H	H	H	CH ₃
201	Pd	2	Pz	Tnl	H	F	H	H

【0055】

【表 9】

No	M	n			R1	R2	R3	R4
202	Ir	3	Pr	Tn1	H	H	H	CF ₃
203	Ir	3	Pr	Tn1	H	CH ₃	H	H
204	Ir	3	Pr	Tn1	H	H	CF ₃	H
205	Ir	3	Pr	Tn3	H	H	H	CF ₃

【 0 0 5 6 】

【実施例】

(実施例 1 ～ 1 0、比較例 1)

本発明に用いた素子作成工程の共通部分を説明する。

【 0 0 5 7 】

素子構成として、図 1 (b) に示す有機層が 3 層の素子を使用した。ガラス基板 (透明基板 1 5) 上に 1 0 0 n m の I T O (透明電極 1 4) をパターンニングして、対向する電極面積が 3 m m² になるようにした。その I T O 基板上に、以下の有機層と電極層を 1 0⁻⁴ P a の真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層 1 (ホール輸送層 1 3) (4 0 n m) : α -N P D

有機層 2 (発光層 1 2) (3 0 n m) : C B P : 所定の配位化合物 (重量比 5 重量%)

有機層 3 (電子輸送層 1 6) (3 0 n m) : A l q 3

金属電極層 1 (1 5 n m) : A l L i 合金 (L i 含有量 1 . 8 重量%)

金属電極層 2 (1 0 0 n m) : A l

【 0 0 5 8 】

I T O 側を陽極に A l 側を陰極にして電界を印加し、電流値をそれぞれの素子で同じになるように電圧を印加して、輝度の時間変化を測定した。一定の電流量は 7 0 m A / c m² とした。その時に得られたそれぞれの素子の輝度の範囲は 8

0 ~ 2 4 0 c d / m²であった。

【 0 0 5 9 】

素子劣化の原因として酸素や水が問題なので、その要因を除くため真空チャンバーから取り出し後、乾燥窒素フロー中で上記測定を行った。

【 0 0 6 0 】

各化合物を用いた素子の通電耐久テストの結果を表 1 0 に示す。比較例として化 3 に示した I r (p p y)₃を発光材料として用いた素子の実験を行った。本発明の発光材料を用いた素子より明らかに輝度半減時間が小さくなり、本発明の材料の安定性に由来した耐久性の高い素子が可能になる。

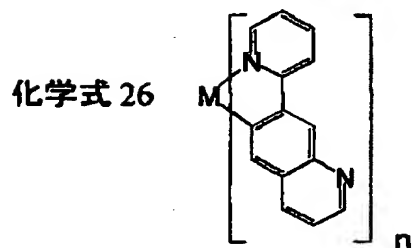
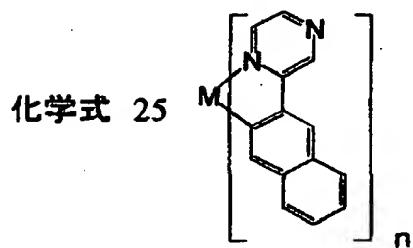
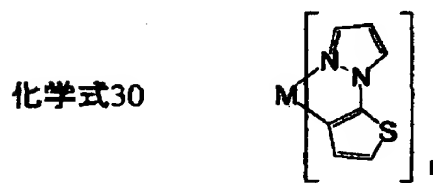
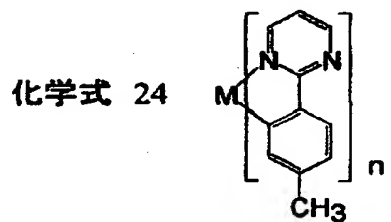
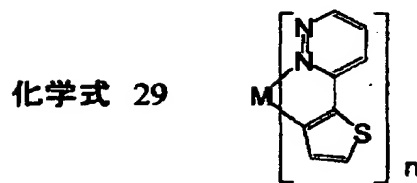
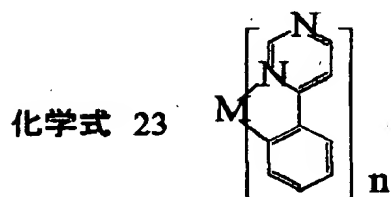
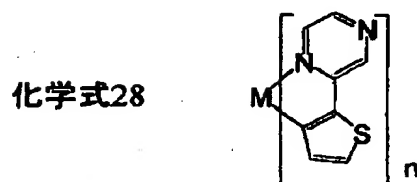
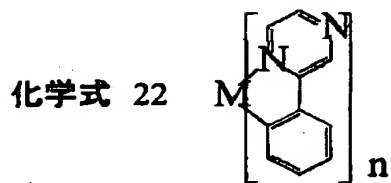
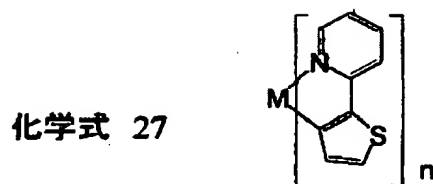
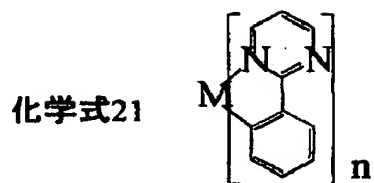
【 0 0 6 1 】

【表 1 0】

実施例・比較例 番号	発光材料			輝度半減時間 (時間)
	化学式番号 (化 6)	M (金属原子)	n	
実施例 1	21	Ir	3	550
実施例 2	22	Ir	3	900
実施例 3	23	Ir	3	600
実施例 4	24	Ir	3	650
実施例 5	25	Ir	3	950
実施例 6	26	Ir	3	800
実施例 7	27	Ir	3	850
実施例 8	28	Ir	3	600
実施例 9	29	Ir	3	750
実施例 10	30	Ir	3	900
比較例 1	化 3 に示した I r (p p y) ₃			350

【 0 0 6 2 】

【化 6】



【0063】

(実施例 11～16、比較例 2)

本実施例では、素子構成として、図 1 (c) に示す有機層が 4 層の素子を使用した。ガラス基板 (透明基板 15) 上に 100 nm の ITO (透明電極 14) をパターンニングして、対向する電極面積が 3 mm^2 になるようにした。その ITO 基板上に、以下の有機層と電極層を 10^{-4} Pa の真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層 1 (ホール輸送層 13) (40 nm) : α -NPD

有機層 2 (発光層 12) (30 nm) : CBP : 所定の配位化合物 (重量比 7 重量%)

有機層 3 (励起子拡散防止層 17) (10 nm) BCP

有機層 4 (電子輸送層 16) (30 nm) : Alq3

金属電極層 1 (15 nm) : AlLi 合金 (Li 含有量 1.8 重量%)

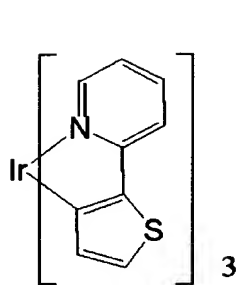
金属電極層 2 (100 nm) : Al

【0064】

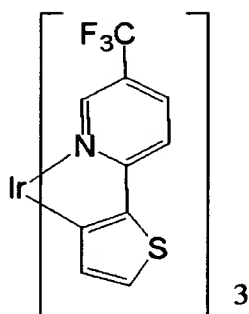
配位化合物としては、以下の化学式 41 ~ 46 で示す化合物を用いた。

【0065】

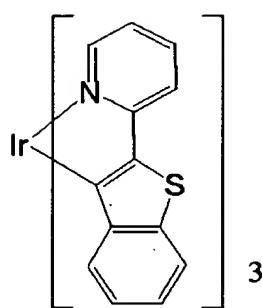
【化 7】



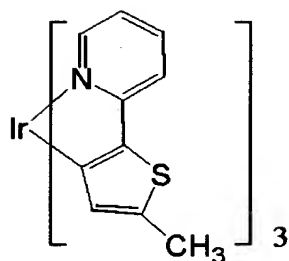
化学式41



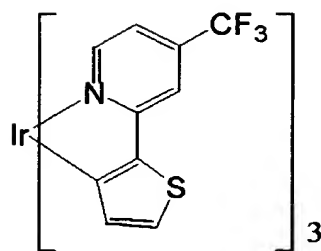
化学式42



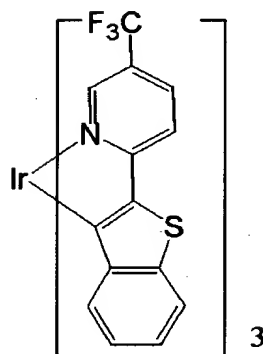
化学式43



化学式44



化学式45



化学式46

【0 0 6 6】

表 1 1 に示す E L 素子の特性は、電流電圧特性をヒューレッドパカード社製・微小電流計 4 1 4 0 B で測定し、発光スペクトルと発光輝度は、トプコン社製 S R 1 と B M 7 でそれぞれ測定した。本実施例の各配位化合物に対応する素子はそれぞれ良好な整流性を示した。

【0 0 6 7】

比較例である $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と本実施例に用いた E L 素子を比較すると、エネルギー変換効率や発光効率が低い値が得られた。これは、発光波長を長波長化することでエネルギー熱失活する確率が上昇し、発光効率が低下するという「エネルギーギャップ則」で説明される。この一般則から黄緑～赤発光材料の効率を上げるのが困難だといわれているが、本発明の材料は、黄緑から赤まで波長範囲

で、0.5 lm/W以上の効率が得られているので、十分実用的な発光素子であるといえる。

【0068】

輝度半減時間に関しては、実施例1～10と同様の方法で実験を行った。本実施例の配位化合物の方がIr(ppy)₃より長時間化していることがわかる。

【0069】

【表11】

	配位化合物	EL素子特性				
		発光最大波長 (nm)	エネルギー変換効率 (lm/W)	発光効率 (cd/A)	電流密度 (mA/cm ² at 12V)	輝度半減時間 (時間)
比較例2	Ir(ppy) ₃	510	6.0	19.0	20	150
実施例11	化学式41	552	0.9	6.3	100	300
実施例12	化学式42	565	1.0	4.0	215	350
実施例13	化学式43	600	2.9	3.1	125	250
実施例14	化学式44	560	1.2	5.7	30	300
実施例15	化学式45	575	1.4	5.5	110	320
実施例16	化学式46	620	0.5	0.6	260	300

【0070】

分子内回転の効果を見るために、おおよそ同じ波長を持つ発光材料を用いた素子のエネルギー変換効率と発光効率を比較した。また配位子の分子内回転する置換基に着目すると、分子内回転する部分を持たない化学式41の化合物は分子内回転する部分を持つ化学式42、44、45の化合物に比べて発光効率が大きい。同様に化学式43の化合物は化学式46の化合物に比べて発光効率が大きい。この結果から、金属配位化合物の配位子が分子内回転する部分を持たず、発光極大波長が550 nm以上である場合に高効率の発光が達成されることが明らかとなった。

【0071】

以下、実施例17～22で実施例11～16で用いた配位化合物の合成法を示す。

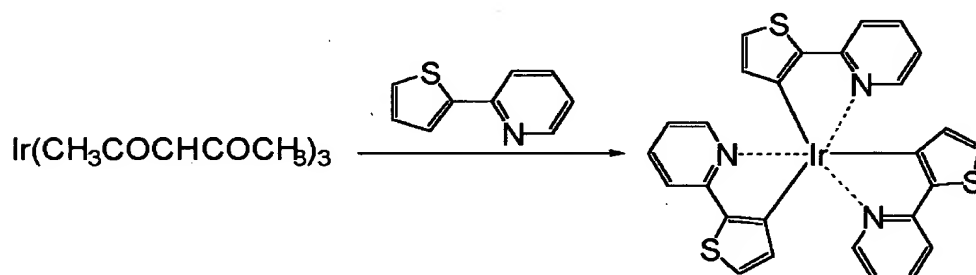
【0072】

(実施例 17)

200 ml の 4 つ口フラスコにグリセロール 100 ml を入れ、窒素バブリングしながら 130～140℃ で 2 時間加熱攪拌した。グリセロールを 100℃ まで放冷し、ランカスター社製の 2-(2-チエニル)ピリジン 1.94 g (12.0 mmol), イリジウム(III)アセチルアセトネート 1.00 g (2.0 mmol) を入れ、窒素気流下で 8 時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して 1N-塩酸 600 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃ で 4 時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III)トリス[2-(2-チエニル)ピリジン]の赤色粉末 0.38 g (収率 28.2%) を得た。

【0073】

【化 8】



【0074】

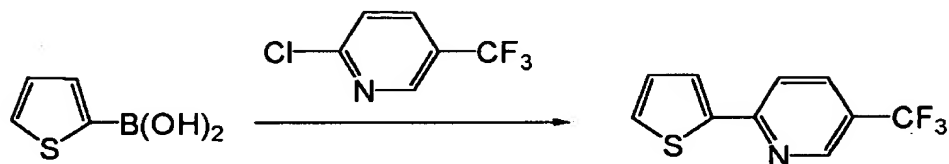
(実施例 18)

1 L の 3 つ口フラスコに 2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン 33.70 g (185.8 mmol), チオフェン-2-ボロン酸 23.77 g (185.8 mmol), トルエン 200 ml, エタノール 100 ml および 2M-炭酸ナトリウム水溶液 200 ml を入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 6.66 g (5.76 mmol) を加えた。その後、窒素気流下で 5 時間還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を中性になるまで水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:トルエン/ヘキサン:2/1)で精製し、エタノールで再結晶した。得られた淡黄色結晶をアルミナカラムクロマト(溶離液:トルエン)で精製し、エタノールで

再結晶して2-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)チオフエン20.3 g (収率47.6%)を得た。

【0075】

【化9】

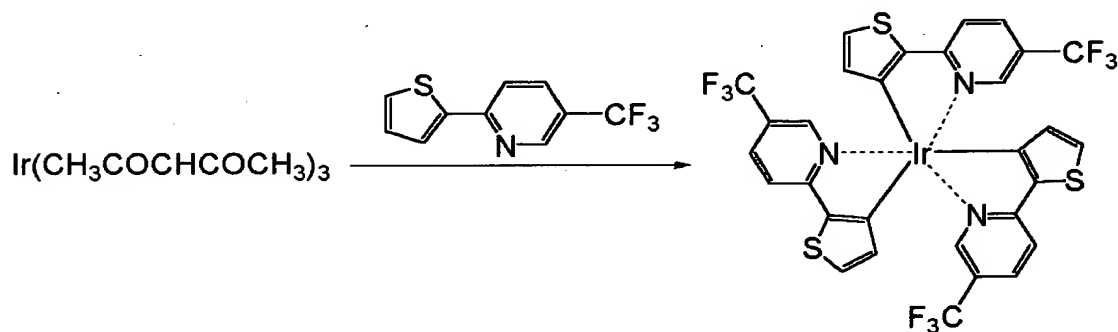


【0076】

200 mlの4つ口フラスコにグリセロール100 mlを入れ、窒素バブリングしながら130~140℃で2時間加熱攪拌した。グリセロールを100℃まで放冷し、2-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)チオフエン2.74 g (12.0 mmol), イリジウム(III)アセチルアセトネート1.00 g (2.0 mmol)を入れ、窒素気流下で8時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸600 mlに注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃で4時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III)トリス[2-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)チオフエン]の赤色粉末0.35 g (収率20.0%)を得た。

【0077】

【化10】



【0078】

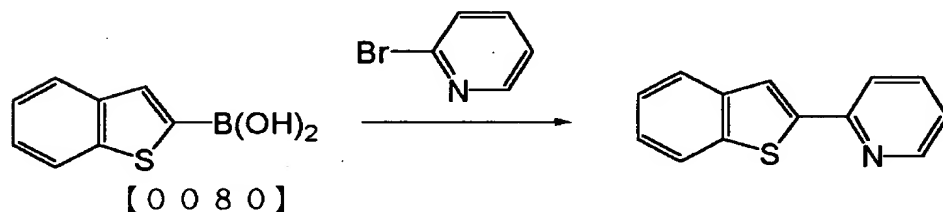
(実施例19)

1 Lの3つ口フラスコに2-ブロモピリジン26.6 g (168.5 mmol)

e), ベンゾ [b] チオフェン-2-ボロン酸 30.0 g (168.5 mmole), トルエン 170 ml, エタノール 85 ml および 2M-炭酸ナトリウム水溶液 170 ml を入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 6.18 g (5.35 mmole) を加えた。その後、窒素気流下で 5 時間 30 分還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を中性になるまで水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液: トルエン/ヘキサン: 5/1) で精製し、得られた無色結晶をアルミナカラムクロマト(溶離液: トルエン) で精製し、エタノールで再結晶して 2-(ピリジン-2-イル)ベンゾ [b] チオフェン 12.6 g (収率 35.4%) を得た。

【0079】

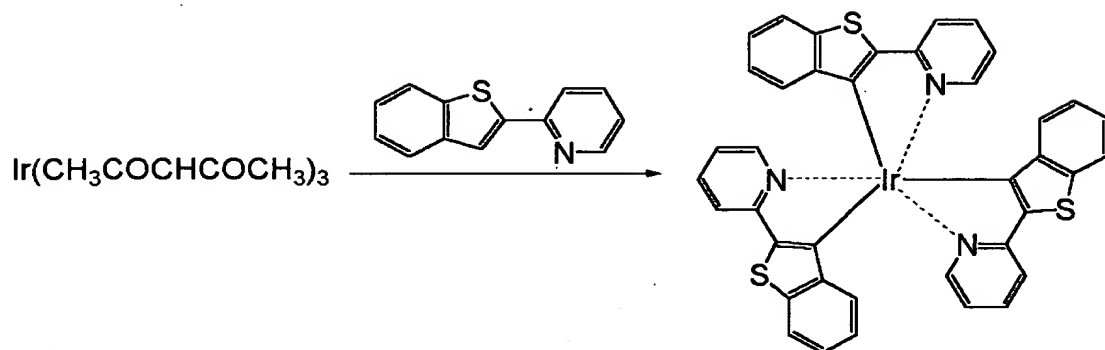
【化 11】



200 ml の 4 つ口フラスコにグリセロール 100 ml を入れ、窒素バブリングしながら 130~140℃ で 2 時間加熱攪拌した。グリセロールを 100℃ まで放冷し、2-(ピリジン-2-イル)ベンゾ [b] チオフェン 2.52 g (12.0 mmole), イリジウム(III)アセチルアセトネート 1.00 g (2.0 mmole) を入れ、窒素気流下で 8 時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して 1N-塩酸 600 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、アセトンに溶かして不溶物を濾去した。アセトンを減圧乾固し、残渣をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III)トリス{2-(ピリジン-2-イル)ベンゾ [b] チオフェン}の赤色粉末 0.38 g (収率 23.1%) を得た。

【0081】

【化 1 2】



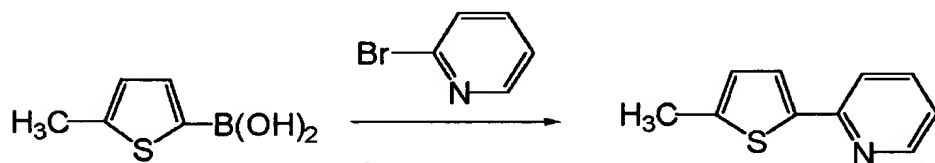
【0082】

(実施例 20)

1 L の 3 つ口フラスコに 2-ブロモピリジン 27.0 g (171.2 mmol), 5-メチルチオフェン-2-ボロン酸 24.3 g (171.2 mmol), トルエン 180 ml, エタノール 90 ml および 2M-炭酸ナトリウム水溶液 180 ml を入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 6.42 g (5.55 mmol) を加えた。その後、窒素気流下で 9 時間還流攪拌した。反応終了後、反応物を冷却して冷水およびトルエンを加えて抽出した。有機層を中性になるまで水洗し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:トルエン/ヘキサン:5/1)で精製した。得られた淡黄色結晶をアルミナカラムクロマト(溶離液:トルエン)で精製し、エタノール、ヘキサンで順次再結晶して 2-(ピリジン-2-イル)-5-メチルチオフェンの無色結晶を 12.4 g (収率 41.3%) 得た。

【0083】

【化 1 3】



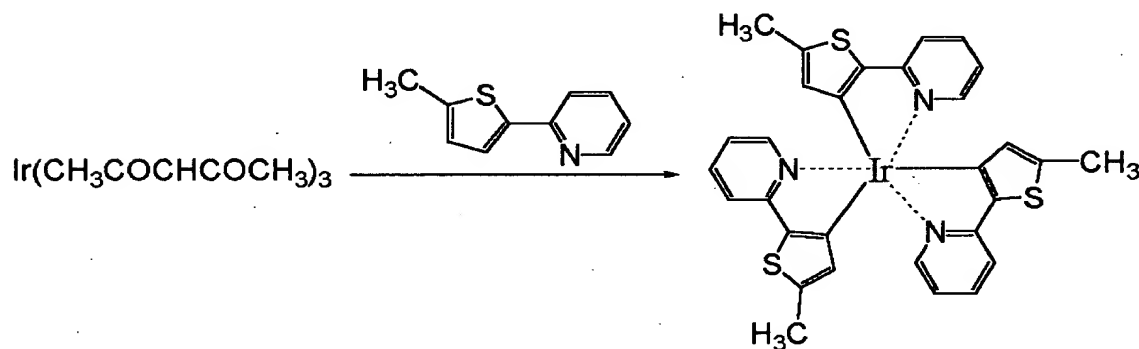
【0084】

200 ml の 4 つ口フラスコにグリセロール 100 ml を入れ、窒素バブリングしながら 130~140℃ で 2 時間加熱攪拌した。グリセロールを 100℃ ま

で放冷し、2-(ピリジン-2-イル)-5-メチルチオフエン 2.10 g (12.0 mmol), イリジウム(III) アセチルアセトネート 1.00 g (2.0 mmol) を入れ、窒素気流下で8時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸 600 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、アセトンに溶かして不溶物を濾去した。アセトンを減圧乾固し、残渣をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III) トリス[2-(ピリジン-2-イル)-5-メチルチオフエン]の赤色粉末 0.31 g (収率 21.7%) を得た。

【0085】

【化14】



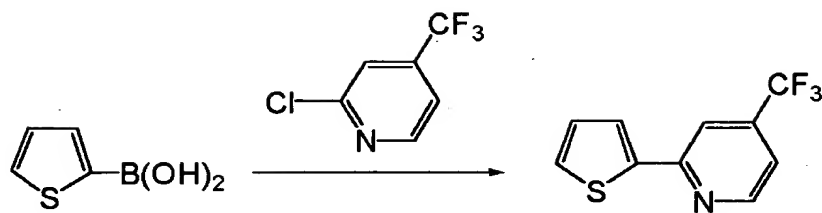
【0086】

(実施例 21)

100 ml の4つ口フラスコに2-クロロ-4-トリフルオロメチルピリジン 1.72 g (0.95 mmol), チオフエン-2-ボロン酸 1.23 g (0.96 mmol), トルエン 15 ml, エタノール 7.5 ml および 2M-炭酸ナトリウム水溶液 15 ml を入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.34 g (0.30 mmol) を加えた。その後、窒素気流下で4時間10分還流攪拌した。反応終了後、反応物を氷冷して冷水およびトルエンを加えて抽出し、溶媒を減圧乾固した。残渣をシリカゲルカラムクロマト(溶離液:クロロホルム)で精製した。得られた淡黄色結晶をアルミナカラムクロマト(溶離液:トルエン)で精製し、メタノールで再結晶して2-(4-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)チオフエンを 1.98 g (収率 91.2%) 得た。

【0087】

【化15】

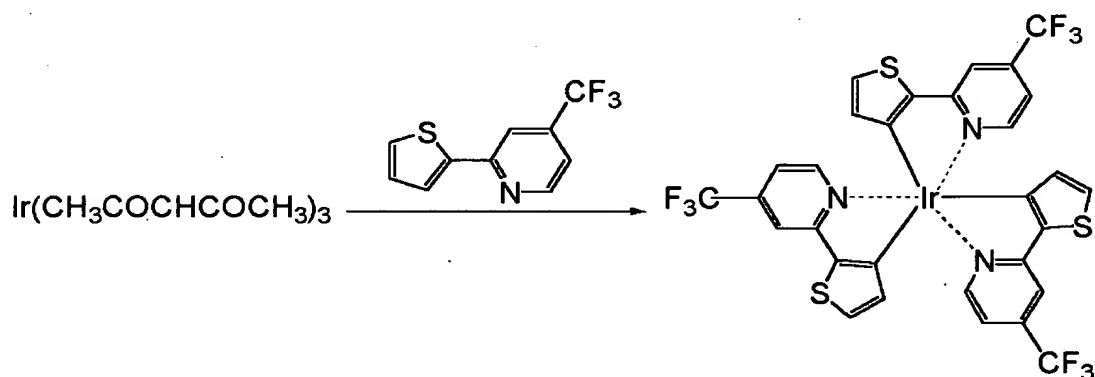


【0088】

100 ml の4つ口フラスコにグリセロール50 mlを入れ、窒素バブリングしながら130～140℃で2時間加熱攪拌した。グリセロールを100℃まで放冷し、2-(4-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)チオフェン1.20 g (5.2 mmol), イリジウム(III)アセチルアセトネート0.50 g (1.0 mmol)を入れ、窒素気流下で8時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して1N-塩酸300 mlに注入し、沈殿物を濾取・水洗し、100℃で4時間減圧乾燥した。この沈殿物をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム(III)トリス[2-(4-トリフルオロメチルピリジン-2-イル)チオフェン]の赤色粉末0.15 g (収率17.1%)を得た。

【0089】

【化16】



【0090】

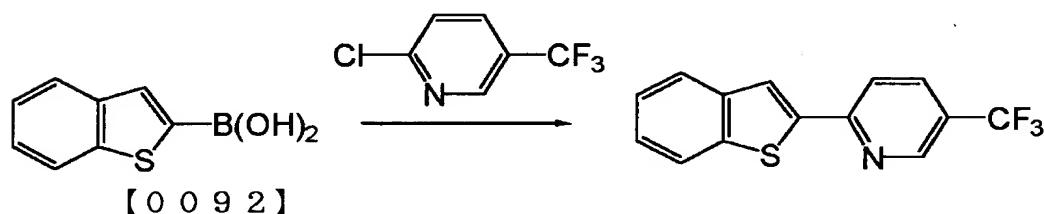
(実施例22)

200 ml の4つ口フラスコに2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン

5. 16 g (28.4 mmole), ベンゾ [b] チオフェン-2-ボロン酸 5.06 g (28.4 mmole), トルエン 25 ml, エタノール 12.5 ml および 2M-炭酸ナトリウム水溶液 25 ml を入れ、窒素気流下室温で攪拌しながらテトラキス-(トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 1.02 g (0.88 mmole) を加えた。その後、窒素気流下で 7 時間 30 分還流攪拌した。反応終了後、反応物を氷冷して析出した結晶を濾取・水洗し、さらにメタノールで洗浄した。この結晶をクロロホルムを溶離液としたアルミナカラムクロマトで精製し、クロロホルムで再結晶して 2-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル) ベンゾ [b] チオフェン 2.90 g (収率 36.5%) を得た。

【0091】

【化 17】

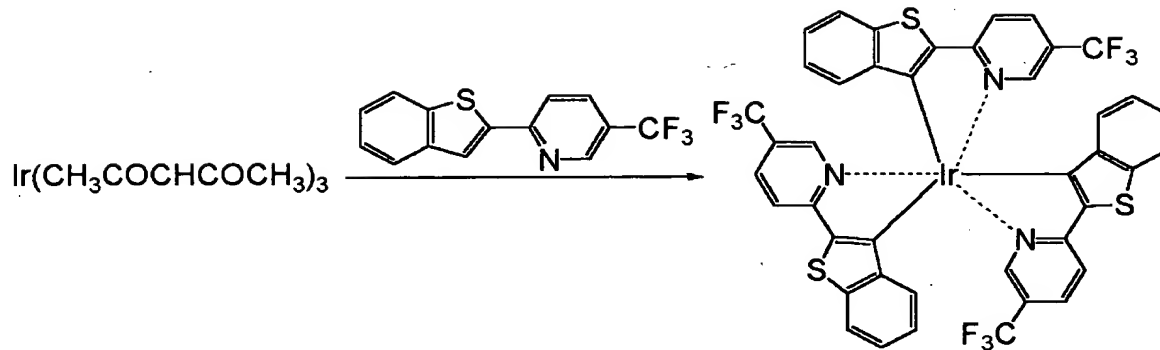


【0092】

200 ml の 4 つ口フラスコにグリセロール 100 ml を入れ、窒素バブリングしながら 130~140℃ で 2 時間加熱攪拌した。グリセロールを 100℃ まで放冷し、2-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル) ベンゾ [b] チオフェン 2.82 g (10.1 mmole), イリジウム (III) アセチルアセトネート 1.00 g (2.0 mmole) を入れ、窒素気流下で 8 時間還流攪拌した。反応物を室温まで冷却して 1N-塩酸 600 ml に注入し、沈殿物を濾取・水洗し、アセトンに溶かして不溶物を濾去した。アセトンを減圧乾固し、残渣をクロロホルムを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトで精製し、イリジウム (III) トリス {2-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イル) ベンゾ [b] チオフェン} の赤色粉末 0.24 g (収率 11.4%) を得た。

【0093】

【化 1 8】



【0 0 9 4】

(実施例 2 3)

化学式 4 1, 4 2, 4 3, 4 6 の金属配位化合物の配位子について 2 個の環の配座が同一平面にある場合について半経験的分子軌道計算 AM 1 を用いて双極子モーメントを計算して発光効率との関係を調べた。結果を表 1 2 に示す。

【0 0 9 5】

【表 1 2】

金属配位化合物	双極子モーメント (デバイ)	EL 素子特性	
		発光最大波長 (nm)	発光効率 (cd/A)
化学式 41	1.8	552	6.3
化学式 42	3.7	565	4.0
化学式 43	1.3	600	3.1
化学式 46	8.6	620	0.6

【0 0 9 6】

この結果から双極子モーメントが 7 デバイ以下、より好ましくは 4 デバイ以下で、発光極大波長が 5 5 0 nm 以上である場合に高効率の発光が達成されることが判った。

【0 0 9 7】

【発明の効果】

以上説明のように、本発明で用いる金属配位化合物は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつと共に、長波長（橙から赤）の発光に適し、EL 素子の発光材料として適している。

【 0 0 9 8 】

その結果、該金属配位化合物を含む有機化合物層を有する本発明の発光素子は、高効率発光のみならず、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい、優れた素子である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

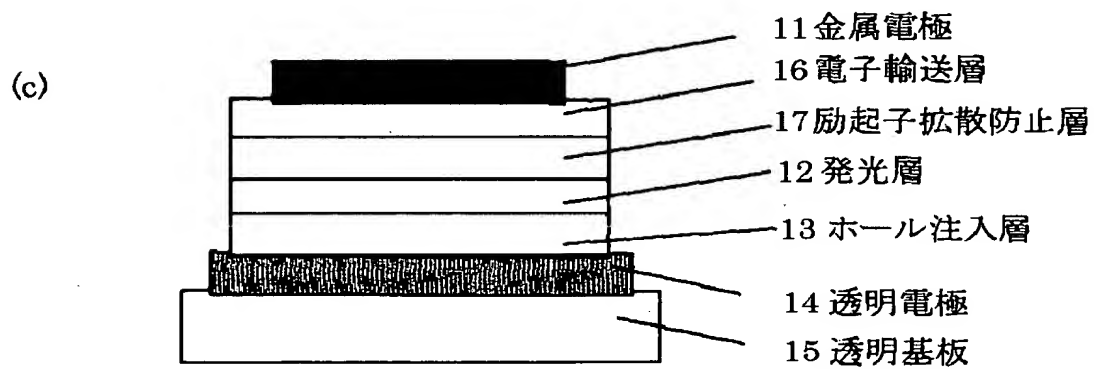
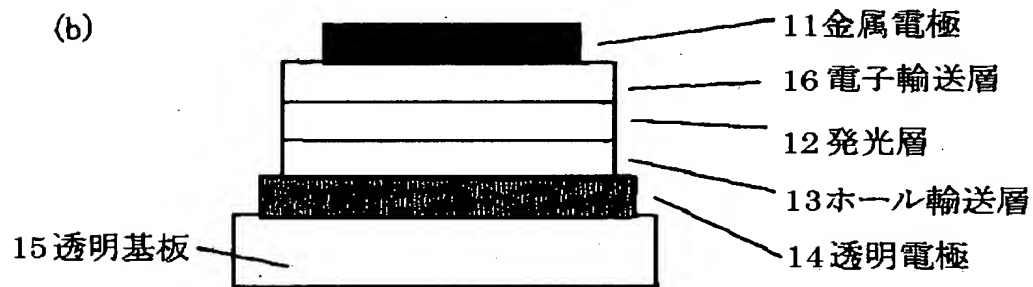
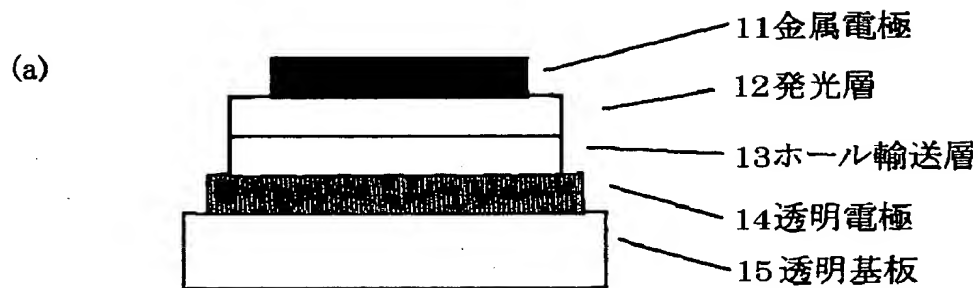
本発明の発光素子の層構成を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 1 金属電極
- 1 2 発光層
- 1 3 ホール輸送層
- 1 4 透明電極
- 1 5 透明基板
- 1 6 電子輸送層
- 1 7 励起子拡散防止層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい発光素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式（１）で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【化１】



【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-284600
受付番号	50101378252
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成 13 年 9 月 25 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名又は名称】	キャノン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100096828
【住所又は居所】	東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル 229号室

【氏名又は名称】	渡辺 敬介
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100059410
【住所又は居所】	東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル 229号室

【氏名又は名称】	豊田 善雄
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100110870
【住所又は居所】	東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 三信ビル 229号室

【氏名又は名称】	山口 芳広
----------	-------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名	キヤノン株式会社